

Selbstorganisation von Chinodimethanen über kovalente Bindungen

Mitteilung III¹⁾

Untersuchungen zur Herstellung von Nanostrukturen

von **Junes Ipaktschi***, **Rahman Hosseinzadeh**, **Peter Schlaf** und **Thomas Eckert**

Institut für Organische Chemie, Justus Liebig Universität Giessen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Giessen

Self-Assembly of Quinodimethanes through Covalent Bonds. Part III. Investigations on the Preparation of Nanostructures

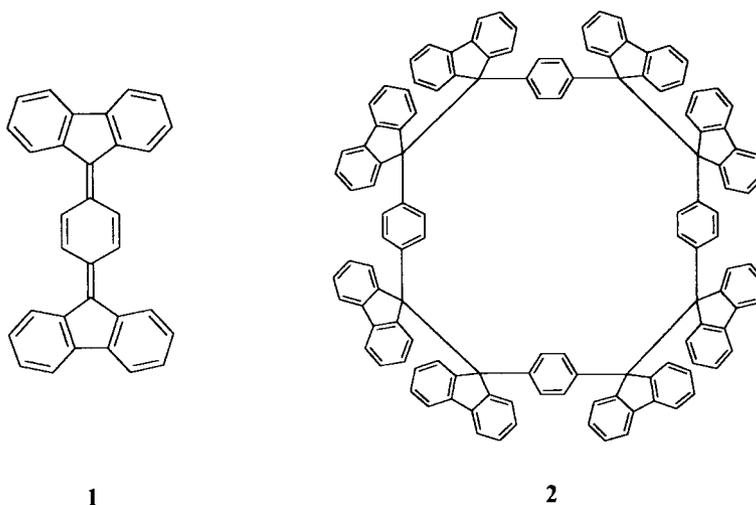
As part of our studies on the tetramerization of quinodimethane **1** to the macrocyclic compound **2**, the influence of substituents on this reaction was investigated. It was found that a large range of substituents such as 2-phenylethyl, 2-(4-methoxyphenyl)ethyl, 2-(4-fluorophenyl)ethyl, 2-[4-(*tert*-butyl)phenyl]ethyl, and 2-[4-(2-phenylethyl)phenyl]ethyl, attached at positions 2 and 7 of 9*H*-fluorene, do not prevent the tetramerization. The key step in the formation of the macrocyclic compounds **13a–e** is the debromination of **12a–e** with mercury to the corresponding quinodimethanes which undergo a self-assembly forming **13a–e** in high yields. To study the conjugative influence of substituents on tetramerization, the effect of the hex-1-ynyl groups at positions 3 and 6 of the 9*H*-fluorene rings was investigated. In this case, the corresponding macrocycle **17** was generated by the reaction of diol **16a** with SnCl₂. Although the expected tetramerization to **17** occurred, the yield was lower than in the case of **13a–e**, due to the sensitivity of the product.

1. Einleitung. – Das Design und die Synthese von Verbindungen, die in der Lage sind, sich selbst spontan zu wohldefinierten Nanostrukturen wie z. B. Dendrimere zu organisieren, ist eine Herausforderung der supramolekularen Chemie [2][3]. Diese Strukturen erhalten ihre dreidimensionale Gestalt durch schwache Wechselwirkungskräfte wie z. B. durch die H-Brückenbindungen, die besonders wegen ihrer hohen Selektivität und Richtungsabhängigkeit für die Konstruktion von grossen supramolekularen Architekturen sehr gut geeignet sind [4]. Daneben haben sich auch andere nichtkovalente Wechselwirkungskräfte, wie z. B. aromatische π -Stapel-Wechselwirkungen [5] und die koordinativen Bindungen von Übergangsmetallen mit organischen Liganden zur Steuerung von Selbstorganisationsprozessen als geeignet erwiesen [6].

Prinzipiell beruht die Selbstorganisation auf schwachen und reversiblen Wechselwirkungen, die es ermöglichen, falsch eingebaute Untereinheiten aus der wachsenden Struktur zu eliminieren, so dass die Zielstruktur, die ein thermodynamisches Minimum ist, mit hoher Präzision entsteht. Kovalente Bindungen sind normalerweise zu stark für solche reversible Reaktionen, und daher ist für Selbstorganisationsprozesse die (C–C)- σ -Bindung bislang wenig berücksichtigt worden [7][8]. Prinzipiell ist dieser Bindungstyp jedoch auch dafür geeignet, vorausgesetzt die Bindung ist schwach genug, um in einem reversiblen Prozess wohldefinierte Strukturen entstehen zu lassen.

¹⁾ Für Mitteilung I, s. [1a]; für Mitteilung II, s. [1b].

Wie wir vor kurzem gezeigt haben, ist das *p*-Chinodimethan **1** in der Lage, über kovalente Bindungen in einem Selbstorganisationsprozess selektiv mit sehr guter Ausbeute den Makrocyclus **2** zu bilden [7a,b]. Die hohe Tendenz der Bildung von Verbindung **2** wird auf zwei Faktoren zurückgeführt: *a*) Die neugebildeten ($C_{sp^3}-C_{sp^3}$)- σ -Bindungen sind schwach genug, um eine reversible (C–C)-Spaltung einzugehen, damit Fehler im Strukturaufbau rückgängig gemacht werden können, und *b*) die an der Position 9 verknüpften *9H*-Fluoren-Einheiten orientieren sich bevorzugt *gauche* und begünstigen damit ihrerseits einen Ringschluss zu **2** [9]. Die Ringbildung aus vier Einheiten von Chinodimethan **1** ist dabei thermodynamisch vor allen anderen denkbaren Kombinationen bevorzugt.



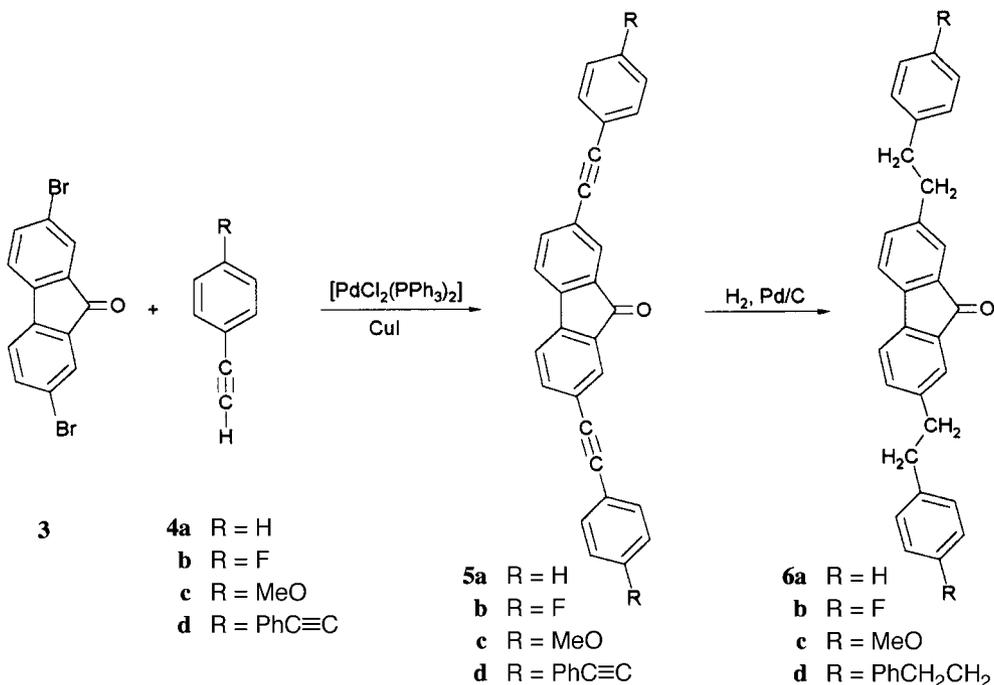
Um Nanostrukturen mit funktionellen Gruppen auf der Basis der Tetramerisierung von substituierten Derivaten von **1** herzustellen, war es notwendig, zuerst die Substituentenverträglichkeit dieser Reaktion zu studieren. Aus Modellbetrachtungen mittels Kraftfeldrechnungen und auch aus den Daten der Kristallstrukturanalyse des Makrocyclus ist zu entnehmen, dass eine Substitution der *9H*-Fluoren-Ringe an den Positionen 1 und 8 bzw. der inneren Benzolringe die Tetramerisierung des Chinodimethans aus sterischen Gründen erschwert²⁾ [7a]. Diese wird ebenso durch sterisch anspruchsvolle Substituenten wie z. B. *tert*-Butyl-Gruppen an den Positionen 2 und 7 der *9H*-Fluoren-Ringe verhindert. Daher konzentrierten wir uns bei der Untersuchung der Substituentenverträglichkeit auf die sterisch weniger anspruchsvollen (2-Phenylethyl)-Gruppen an den Positionen 2 und 7 und veränderten darüberhinaus das Substitutionsmuster an der *para*-Position der Phenyl-Substituenten. Weiterhin untersuchten wir den elektronischen Einfluss von Alk-1-ynyl-Gruppen an den Positionen 3 und 6 der *9H*-Fluoren-Ringe auf die Tetramerisierungstendenz. Um strukturell einheitliche Produkte zu erhalten, war es sinnvoll, symmetrisch substituierte *9H*-Fluoren-9-one einzusetzen.

²⁾ Benutzt wurde das Kraftfeld MM3* in Macromodel Version 3.5a von W. C. Still, Columbia University, New York, auf einem IBM RS 6000 Computer.

Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die schrittweise Vergrößerung der Substituenten und in der nachfolgenden Publikation über den Aufbau von funktionalisierten Nanostrukturen nach diesem Prinzip.

2. Herstellung der Verbindungen. – Als Ausgangsverbindung für die Synthese der Macrocyclen **13a–e** diente das 2,7-Dibromo-9*H*-fluoren-9-on (**3**). Dieses wurde mit Hilfe einer Pd-katalysierten Reaktion durch die Umsetzung mit den entsprechenden Aryl-substituierten Acetylenen **4a–d** in die Alkynyl-Derivate **5a–d** überführt und anschliessend durch katalytische Hydrierung in **6a–d** umgewandelt (Schema 1).

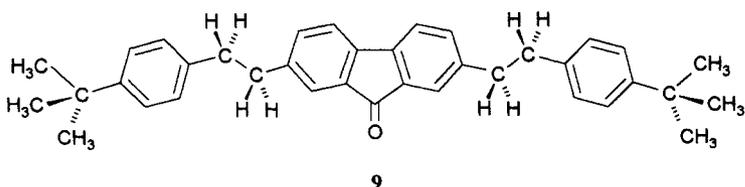
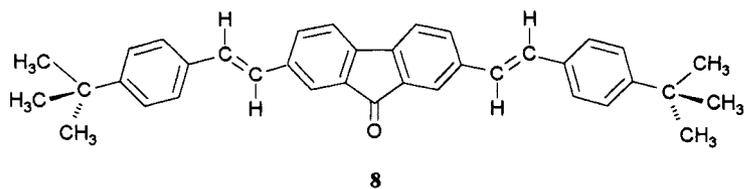
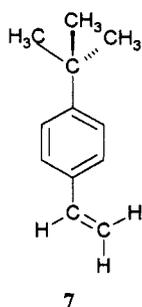
Schema 1



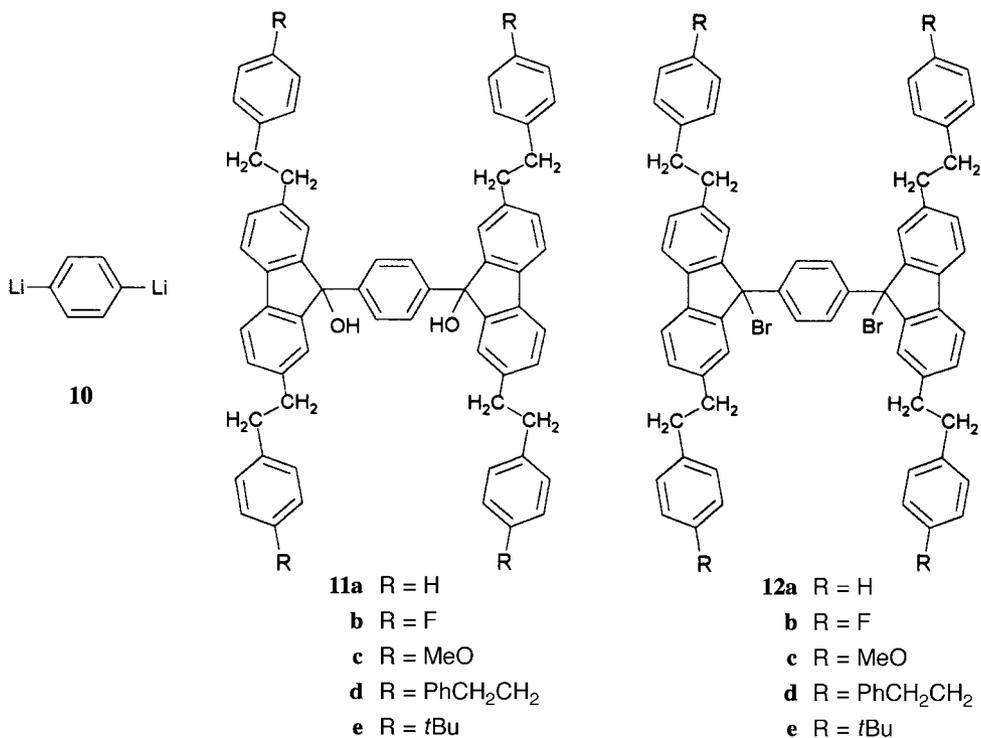
Für die Herstellung von **9** erwies es sich als zweckmässig, **3** mit 4-(*tert*-Butyl)styrol (**7**) in **8** zu überführen und anschliessend zu **9** zu hydrieren.

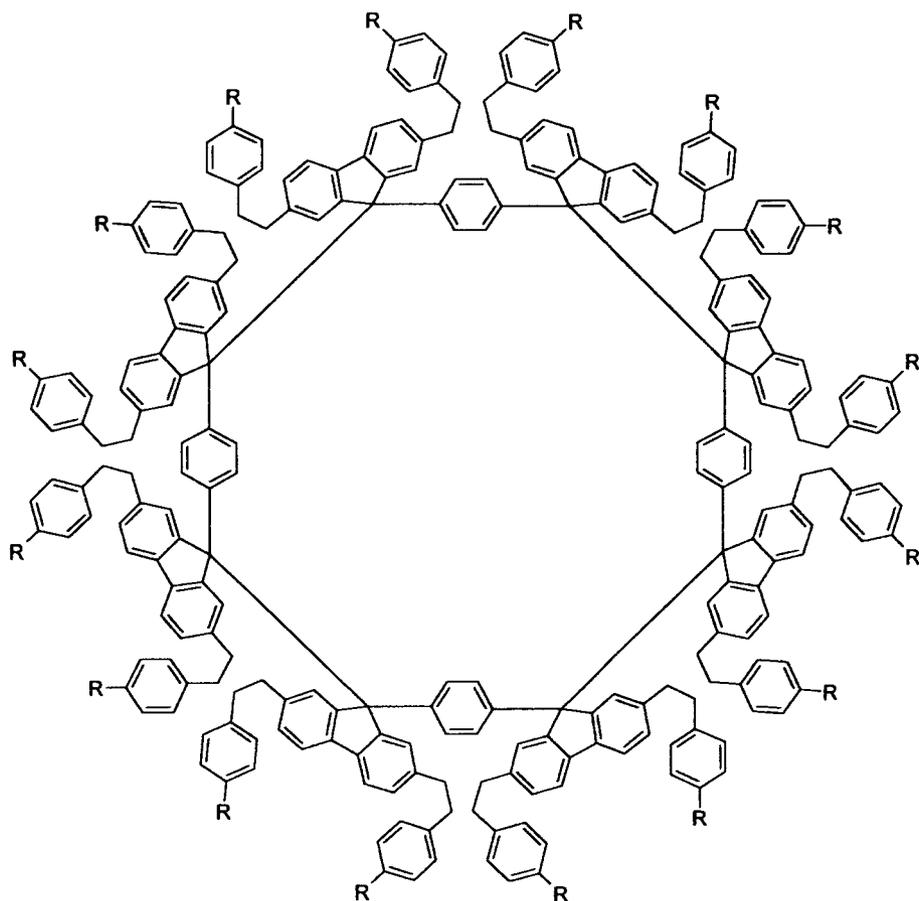
Ausgehend von den Fluorenon-Derivaten **6a–d** und **9** wurden mittels (μ -1,4-Phenylen)dilithium (**10**) die entsprechenden Dirole **11a–e** hergestellt und in die Dibromide **12a–e** umgewandelt.

Auffallend bei den Verbindungen **5** bzw. **6** war das flüssigkristalline Verhalten der beiden Derivate **5b** und **6c**. DSC-Messungen ergaben für **6c** Umwandlungstemperaturen bei 123,73° und 142,69°, den Festpunkt bei 147,47° und den Klärpunkt bei 182,12° (Polarisationsmikroskop: Festpunkt 147° und Klärpunkt 182°) und für **5b** den Festpunkt bei 231,31° und den Klärpunkt bei 315° (Polarisationsmikroskop: Festpunkt 231° und Klärpunkt 315° (unter Zersetzung)).



Synthese der Makrocyclen 13a–e und deren Eigenschaften. – Die Dibromide **12a–e** wurden mit Hg in siedendem Benzol unter O₂-Ausschluss zu den tiefblauen Lösungen der Chinodimethane reduziert. Die Tetramerisierung erfolgte durch Stehenlassen der Lösung bei Raumtemperatur, wobei Entfärbung eintrat. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels wurden die Makrocyclen **13a–e** in 96–98% Ausbeute erhalten. Offensichtlich lässt sich an die *para*-Position der (2-Phenylethyl)-Gruppe eine Reihe





13a R = H

b R = F

c R = MeO

d R = PhCH₂CH₂

e R = *t*Bu

von unterschiedlichen Substituenten anbringen, ohne dabei die selektive Tetramerisierung des entsprechenden Chinodimethans zu erschweren.

Die Strukturzuordnung der Tetramere beruht einmal auf den mit Hilfe der LSI-MS-Methode bestimmten Molmassen und zum anderen auf dem NMR-spektroskopischen Vergleich mit dem entsprechenden Methyl- bzw. Ethyl-Derivat [7b], von dem eine Kristallstrukturanalyse vorliegt. Die Korrelation der Kristallstrukturanalyse mit ¹H-NMR-Daten wurde durch COSY und ROESY Messungen von **13a** weiter verfeinert [10].

Der Molekülionenpeak ist im Fall des Methoxy-Derivats **13c** durch seine im Vergleich zu **13a** bzw. **13d,e** sehr hohe Intensität besonders auffällig. Die Molekülionenpeaks der Makrocyclen **13a,b** und **13d,e** ergeben Signale mit Intensitäten von *ca.* 1% relativ zum Basispeak. Im Fall von **13c** liegt diese jedoch bei 21% des Basispeaks (trimeres Fragment: 5%).

Charakteristisch für die Struktur von **13a–e** sind in den ^{13}C -NMR-Spektren jeweils zwei Absorptionssignale im Bereich von 65–66 ppm für die direkt verknüpften quarternären C_{sp^3} -Atome des Kerngerüsts, sowie in den ^1H -NMR-Spektren wegen der Anisotropie der auf engstem Raum befindlichen aromatischen Systeme die bei besonders hohem Feld erscheinenden Signale bei 5,94–5,68 ppm bzw. die Tieffeld-Signale bei 8,65–8,00 ppm. Die Protonen der vier inneren Benzol-Ringe im Kerngerüst von **13a–e** ergeben im ^1H -NMR 4 *dd*, die zum Teil von Absorptionssignalen der Substituenten überdeckt werden.

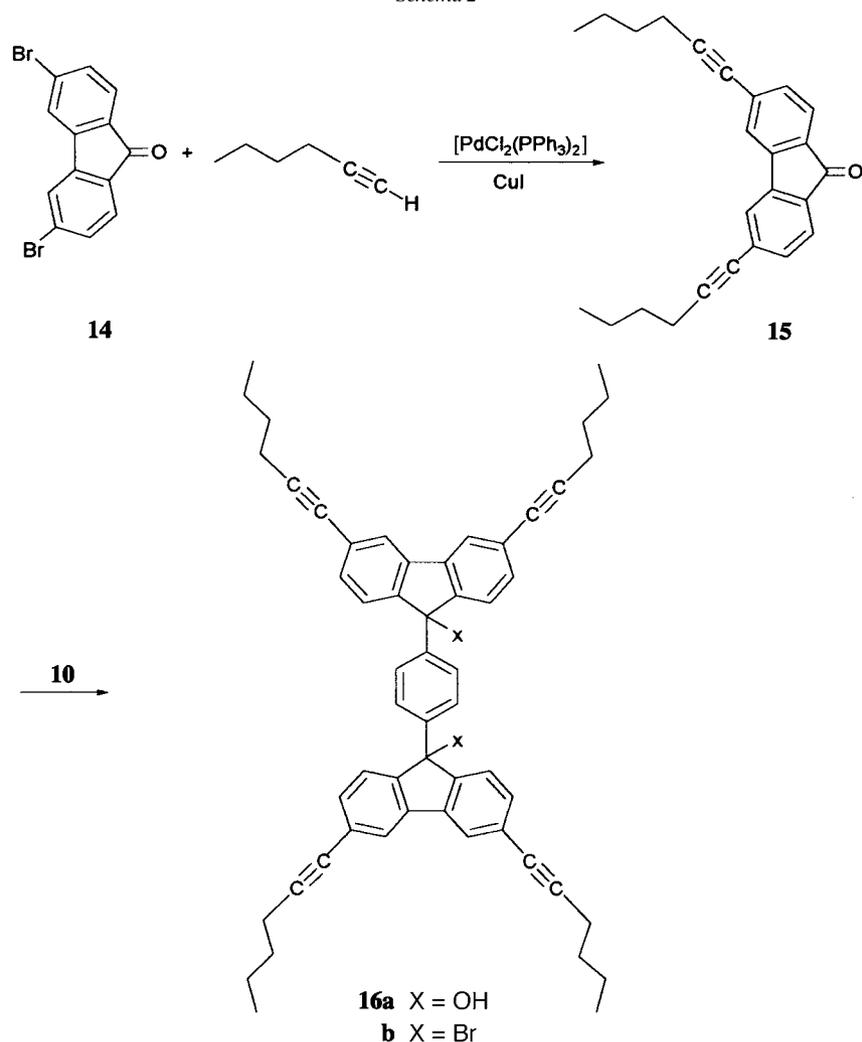
Die bei den Kristallstrukturanalysen der Methyl- bzw. Ethyl-substituierten Derivate [7b] festgestellte lokale Punktgruppensymmetrie S_4 bleibt bei den Makrocyclen **13a–e** nach Ausweis der NMR-Spektren erhalten. Die Makrocyclen **13c** und **13d** zeigen im ^1H - und ^{13}C -NMR vier verschiedene MeO- bzw. ^tBu -Gruppen. Dies zeigt, dass die Anisotropie des Kerngerüsts weit in die Peripherie des Moleküls hineinreicht. Auch bei Makrocyclus **13b** macht sich diese Anisotropie bemerkbar, die im ^{19}F -NMR zu vier getrennt beobachtbaren Signalen führt.

Substituenteneinfluss auf die Farbe. – Das besondere Merkmal der Verbindungen **13a–e** ist neben der Grösse des Moleküls die reversible Änderung der Farbe durch Erhitzen der Lösungen bzw. Verreiben der Kristalle. Diese Verbindungen verfärben sich wie der Grundkörper [7b] unter Verreiben oder Wärmezufuhr blauviolett, was sich durch Absorptionsmaxima im Bereich von 570–580 nm in den UV/VIS-Spektren bemerkbar macht. Wie bereits gezeigt, wird dabei das entsprechende Chinodimethan in sehr geringen Konzentrationen zurückgebildet [7a,b]. Es war daher von Interesse, das Chromophor des Chinodimethans durch die Substituenten in der Weise zu modifizieren, dass eine andere Farbveränderung als blauviolett erreicht wird. Sollte aber das Chinodimethan-Chromophor durch die Substituenten zu stark verändert werden, dann ist davon auszugehen, dass die Tetramerisierung letztendlich ausbleibt. Daher wählten wir als geeigneten Substituenten für diese Untersuchung Alkynyl-Gruppen an den Positionen 3 und 6 der 9*H*-Fluoren-Ringe. Zu diesem Zweck wurde 3,6-Dibromo-9*H*-fluoren-9-on (**14**) in das Alkynyl-Derivat **15** überführt und analog zu **5a–d** über das Diol **16a** in das entsprechende Dibromid **16b** umgewandelt.

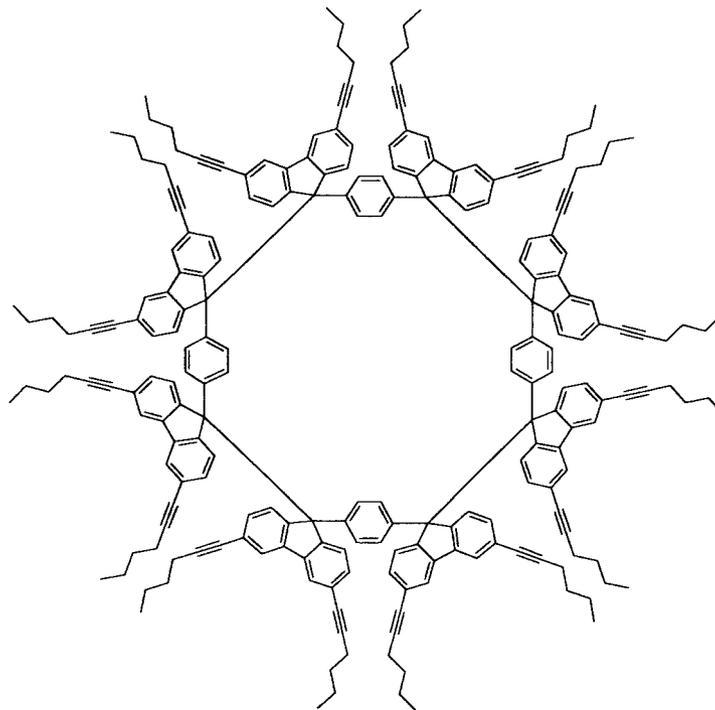
Vermutlich wegen der Empfindlichkeit der Alkynyl-Gruppen gegenüber Hg-Ionen liess sich Makrocyclus **17** aus **16b** mit Quecksilber nicht erzeugen. Es gelang aber, aus dem Alkohol **16a** mittels SnCl_2/HCl **17** in 25% Ausbeute herzustellen und aufgrund der charakteristischen NMR-Daten zu identifizieren. Die auffallend geringe Ausbeute im Vergleich zu **13a–e** lässt sich auf die besondere Empfindlichkeit von **17** zurückführen.

Verglichen mit den Makrocyclen **13a–e** unterscheidet sich Verbindung **17** signifikant beim Erhitzen der Lösung oder Verreiben der Kristalle durch das Auftreten einer türkisblauen Farbe mit dem Absorptionsmaximum im VIS-Spektrum bei 634 nm. Bereits hier macht sich der Einfluss der Alkynyl-Gruppen auf die Stärke der gebildeten ($\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$)- σ -Bindungen des Tetramers bemerkbar. Im Vergleich zu den Beispielen **13a–e**, wo die Verfärbung erst bei *ca.* 80° beginnt, erfolgt diese bei **17** bereits bei Raumtemperatur.

Schema 2



Berechnung der Bindungsenthalpie. – Mit Hilfe einer Computersimulation mit Winmopac [11a] und Mopac 150 [11b] mit AM1 als Hamiltonian [11c] wurde die Bindungsenthalpie der ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--C}_{\text{sp}^3}$)- σ -Bindungen zwischen zwei 9*H*-Fluoren-Ringen im Grundkörper **2** sowie eines Tetramers mit einer Methyl- bzw. Prop-1-ynyl-Gruppe als Substituent an den Positionen 3 und 6 der 9*H*-Fluoren-Ringe berechnet. Demnach beträgt bei **2** die Bindungsenthalpie der ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--C}_{\text{sp}^3}$)- σ -Bindungen 35,5 kcal/Bindung. Erwartungsgemäss führte die Einführung von sp^3 -hybridisierten Substituenten wie z. B. Me-Gruppen zu keiner wesentlichen Änderung der Bindungsenthalpie. Dagegen wurde für das Tetramer mit Prop-1-ynyl-Gruppen eine Bindungsenthalpie von 27,5 kcal/Bindung ermittelt. Diese deutlich geringere Bindungsenthalpie (8 kcal pro Bindung) spiegelt sich in der wesentlich leichteren Farbänderung der Verbindung **17**



17

gegenüber **13a–e** durch Temperatur bzw. Druck wider. Die berechneten Bindungsenthalpien stimmen mit den von *Rüchardt* und Mitarbeitern [12] für die homolytische Spaltung von 9,9'-Dimethyl-9,9'-bifluorenyl bzw. 9,9'-Bifluorenyl gemessenen thermochemischen Daten gut überein.

Perspektiven. – Die hier beschriebene selektive Bildung von grossen Struktureinheiten durch die Tetramerisierung von substituiertem 9,9'-(1,4-Phenylen)bis[9*H*-fluoren] eröffnet eine neue Möglichkeit zur gezielten Multiplizierung von funktionellen Gruppen [13]. Im Prinzip werden zuerst zwei 9*H*-Fluoren-9-one mit Hilfe von (μ -1,4-Phenylen)dilithium (**10**) in wenigen chemischen Schritten in ein 9,9'-(1,4-Phenylen)bis[9*H*-fluoren] als ein nicht isoliertes reaktives Zwischenprodukt umgewandelt. Diese Spezies organisiert sich dann strukturell bedingt gewissermassen von selbst zu einer tetrameren Einheit. Substituiert man in jedem 9*H*-Fluoren-Ring an geeigneten Positionen zwei oder mehrere H-Atome durch funktionelle Gruppen, so erreicht man nach dieser Methode eine Verachtfachung dieser Gruppen. In der nachfolgenden Publikation berichten wir über die Herstellung von Dendrimer-Strukturen nach diesem konvergenten Verfahren.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Allgemeine Reaktionsbedingungen s. [7b]. Die Herstellung von 2,7-Dibromo-9*H*-fluoren-9-on (**3**) erfolgte nach [14], von [PdCl₂(PPh₃)₂] nach [15], von 1-Ethynyl-4-fluorobenzol (**4b**) nach [16] und von

(μ -1,4-Phenylen)dilithium (**10**) und 3,6-Dibromo-9H-fluoren-9-on (**14**) nach [7b]. DSC-Messungen: DSC-820-Mettler-Toledo-Apparat; Aufheizrate 10°/min; Durchfluss 50 ml N₂/min.

2. Allgemeine Vorschrift zur Kopplung von Ethinyl-Derivaten mit Halogenidoarenen. Berechnete Mengen von Ethinyl-Derivat, Halogenidoaren, Katalysator (1–2 mol-% [PdCl₂(PPh₃)₂] und 1–2 mol-% CuI), getrocknetes Et₃N und getrocknetes DMF wurden unter Ar eine bestimmte Zeit unter Rückfluss gerührt. Anschliessend wurde das Et₃N abdestilliert, H₂O zugegeben und der Niederschlag abgesaugt. Der Rückstand wurde den Eigenschaften der Substanz entsprechend gereinigt.

3. 1-[4-(Phenylethinyl)phenyl]ethanon. Nach *Exper. 2*, mit 19,9 g (100 mmol) 1-(4-Bromophenyl)ethanon, 16,5 ml (120 mmol) Ethinylbenzol (**4a**), Katalysator, 150 ml getrocknetem Et₃N und 50 ml getrocknetem DMF (2 h). Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ gelöst, die Lsg. über Kieselgel filtriert und eingedampft und der Rückstand aus Et₂O umkristallisiert: 21,2 g (96%) 1-[4-(Phenylethinyl)phenyl]ethanon. Schmp. 96–98° ([17]: 97–98°). IR (KBr): 3062–2917, 2218 (C≡C), 1680 (C=O), 1602, 1404, 1264, 960, 834, 760. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,93 (*d*, *J* = 8,09, 2 arom. H); 7,60 (*d*, *J* = 8,09, 2 arom. H); 7,55 (*m*, 2 arom. H); 7,36 (*t*, 3 arom. H); 2,60 (*s*, 3 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 197,27 (C=O); 136,21 (arom. C); 131,76, 131,70, 128,82, 128,46, 128,28 (arom. CH); 128,21, 122,68 (2 arom. C); 92,73, 88,63 (C≡C); 26,60 (Me).

4. 1-Ethinyl-4-methoxybenzol (**4c**). Analog zu [18] wurden 15 g (100 mmol) 1-(4-Methoxyphenyl)ethanon umgesetzt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel mit Petrolether/CH₂Cl₂ 1:0 → 1:1 chromatographiert: 11 g (83%) **4c**. Schmp. 27–28° ([19]: 29°). ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 7,40–7,30 (*m*, 2 arom. H); 6,85–6,75 (*m*, 2 arom. H); 3,74 (*s*, 3 H); 2,97 (*s*, 1 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 160,15 (arom. C); 133,75 (arom. CH); 114,46 (arom. C); 114,14 (arom. CH); 83,89 (CH≡C); 76,06 (CH≡C); 55,36 (Me).

5. 1-Ethinyl-4-(phenylethinyl)benzol (**4d**). Entsprechend zu [18] wurden 11 g (50 mmol) 1-[4-(Phenylethinyl)phenyl]ethanon zu **4d** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel mit Petrolether/CH₂Cl₂ 1:0 → 1:1 chromatographiert: 7,58 g (75%) **4d**. Schmp. 88° ([20]: 90,5–91°). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,53 (*m*, 2 arom. H); 7,47 (*s*, 4 arom. H); 7,34 (*m*, 3 arom. H); 3,18 (*s*, 1 CH≡C). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 132,07, 131,66, 131,48, 128,54, 128,40 (arom. CH); 123,81, 122,96, 121,89 (arom. C); 91,40, 88,85, 83,30 (C≡C); 78,89 (CH≡C).

6. 2,7-Bis(phenylethinyl)-9H-fluoren-9-on (**5a**). Nach *Exper. 2* mit 1,69 g (5 mmol) **3**, 1,7 ml (15 mmol) **4a**, Katalysator und 50 ml getrocknetem Et₃N (3 h). Umkristallisieren des Rückstands aus EtOH ergab 1,6 g (84%) **5a**. Schmp. 187–189° ([21]: 191–194°). UV (CH₂Cl₂): 225 (4,38), 302 (4,77), 340 (4,55), 351 (4,62), 443 (3,53). IR (KBr): 3054, 1717 (C=O), 1602, 1594, 1494, 1463, 835, 784, 761, 691. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): (arom. CH); 134,56 (arom. C); 131,73, 128,62, 128,42, 127,42 (arom. CH); 124,67, 122,91 (2 arom. C); 120,50 (arom. CH); 91,54, 88,62 (C≡C).

7. 2,7-Bis[4-fluorophenyl]ethinyl]-9H-fluoren-9-on (**5b**). Nach *Exper. 2*, mit 4,0 g (11,8 mmol) **3**, 4,32 g (36 mmol) **4b**, Katalysator, 80 ml getrocknetem Et₃N und 80 ml getrocknetem DMF (6 h). Der Niederschlag wurde in CHCl₃ gelöst, die Lsg. mit dest. H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und über Kieselgel filtriert und das Lsgm. *in vacuo* vollständig abdestilliert. Umkristallisieren des Rückstands aus CHCl₃ ergab 4,7 g (96%) **5b**. Schmp. 225–315° (klar). UV (CH₂Cl₂): 225 (4,41), 303 (4,79), 340 (4,40), 351 (4,66), 444 (3,56). IR (KBr): 2207 (C≡C), 1716 (C=O), 1597, 1507, 1236, 1222, 838, 788. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,79 (*d*, *J* = 1,40, 2 arom. H); 7,65 (*dd*, *J* = 1,40, 7,82, 2 arom. H); 7,56–7,48 (*m*, 6 arom. H); 7,11–7,02 (*m*, 4 arom. H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 192,16 (C=O); 162,79 (*d*, ¹*J*(C,F) = 250, arom. C); 143,28 (arom. C); 137,75 (arom. CH); 134,53 (arom. C); 133,64 (*d*, ³*J*(C,F) = 8,5, arom. CH); 127,42 (arom. CH); 124,45 (arom. C); 120,61 (arom. CH); 118,91 (*d*, ⁴*J*(C,F) = 3,6, arom. C); 115,81 (*d*, ²*J*(C,F) = 22, arom. CH); 90,42, 88,26 (C≡C). MS: 416 (100, *M*⁺). HR-MS: 416,0987 (C₂₉H₁₄F₂O⁺; ber. 416,1013). Anal. ber. für C₂₉H₁₄F₂O (416,4): C 83,64, H 3,39; gef.: C 83,80, H 3,19.

8. 2,7-Bis[4-methoxyphenyl]ethinyl]-9H-fluoren-9-on (**5c**). Nach *Exper. 2*, mit 4,06 g (12 mmol) **3**, 4,76 g (36 mmol) **4c**, Katalysator, 150 ml getrocknetem Et₃N und 50 ml getrocknetem DMF (3 h). Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ gelöst und über Kieselgel filtriert. Eindampfen des Lösungsmittels ergab 5,2 g (98%) **5c**. Schmp. 195–198° (wurde bis 270° nicht klar). UV (CH₂Cl₂): 222 (4,39), 243 (4,35), 304 (4,79), 359 (4,74), 454 (3,69). IR (KBr): 2210 (C≡C), 1717 (C=O), 1605, 1597, 1510, 1440, 1302, 1245, 1171, 1030, 830, 786, 775. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,78 (*d*, *J* = 1,45, 2 arom. H); 7,62 (*dd*, *J* = 1,45, 7,57, 2 arom. H); 7,49 (*d*, *J* = 7,57, 2 arom. H); 7,48 (*d*, *J* = 8,80, 4 arom. H); 6,89 (*d*, *J* = 8,80, 4 arom. H); 3,86 (*s*, 2 Me). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 192,44 (C=O); 160,00, 143,00 (arom. C); 137,56 (arom. CH); 134,51 (arom. C); 133,22, 127,28 (arom. CH); 124,87 (arom. C); 120,49 (arom. CH); 114,92 (arom. C); 114,15 (arom. CH); 91,59, 87,45 (C≡C); 55,35 (Me). MS: 440 (100, *M*⁺), 425 (10,8, [*M* – Me]⁺). HR-MS: 440, 1443 (C₃₁H₂₀O₃⁺; ber. 440,1412). Anal. ber. für C₃₁H₂₀O₃ (440,5): C 84,53, H 4,58; gef.: C 84,64, H 4,19.

9. 2,7-Bis[4-(phenylethynyl)phenyl]ethynyl]-9H-fluoren-9-on (**5d**). Nach *Exper. 2*, mit 6,76 mg (2 mmol) **3**, 1,12 g (6 mmol) **4d**, Katalysator, 80 ml getrocknetem Et₃N und 40 ml getrocknetem DMF (4 h). Der Rückstand wurde in ca. 200 ml CH₂Cl₂ suspendiert, 30 min gerührt, dann abgesaugt und getrocknet: 1,04 g (90%) **5d**. Schmp. > 330°. UV (CH₂Cl₂): 228 (4,30), 317 (4,59), 368 (4,69), 444 (3,60). IR (KBr): 2200 (C≡C), 1719 (C=O), 1595, 1513, 1465, 838, 829, 785, 758, 689. MS: 580 (100, M⁺). Anal. ber. für C₄₅H₂₄O · 3 CH₂Cl₂ (835,49): C 69,01, H 3,62; gef.: C 69,19, H 3,46.

10. 2,7-Bis(2-phenylethyl)-9H-fluoren-9-on (**6a**). Eine Suspension von 1,5 g (4 mmol) **5a** und 150 mg 10% Pd/C in ca. 300 ml AcOEt wurde unter Rühren 1 h mit H₂ hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Filtrat über Kieselgel filtriert und eingedampft: 1,55 g (100%) **6a**. Schmp. 141°. UV (CH₂Cl₂): 260 (4,56), 268 (4,69), 300 (3,50), 312 (3,31), 330 (2,76), 345 (2,59), 416 (2,36). IR (KBr): 3060–3000, 2918, 2857, 1718 (C=O), 1603, 1468, 785, 696. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,39 (*d*, *J* = 1,3, 2 arom. H); 7,25 (*d*, *J* = 7,54, 2 arom. H); 7,21–7,07 (*m*, 12 arom. H); 2,84 (*s*, 4 CH₂). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 194,31 (C=O); 142,76, 142,48, 141,11 (arom. C); 134,74, 128,48, 128,42, 126,10, 124,39, 119,96 (arom. CH); 37,69, 37,58 (CH₂). MS: 388 (23,6, M⁺), 297 (100), 206 (75,7), 91 (38,4). Anal. ber. für C₂₉H₂₄O (388,5): C 89,66, H 6,23; gef.: C 89,66, H 6,02.

11. 2,7-Bis[2-(4-fluorophenyl)ethyl]-9H-fluoren-9-on (**6b**). Nach *Exper. 10*, mit 3,5 g (8,4 mmol) **5b** und ca. 150 mg 10% Pd/C und ca. 200 ml THF (1,5 h): 3,48 g (98%) **6b**. Schmp. 179–181°. UV (CH₂Cl₂): 260 (4,69), 268 (4,77), 299 (3,58), 312 (3,36), 417 (2,46). IR (KBr): 1712 (C=O), 1599, 1507, 1217, 831. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,46 (*d*, *J* = 1,5, 2 arom. H); 7,34 (*d*, *J* = 7,60, 2 arom. H); 7,17 (*dd*, *J* = 1,5, 7,60, 2 arom. H); 7,09 (*dd*, ³*J*(H,H) = 8,50, ⁴*J*(H,F) = 5,47, 4 arom. H); 6,95 (*t*, ³*J*(H,H) = ³*J*(H,F) = 8,70, 4 arom. H); 2,90 (*s*, 4 CH₂). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 194,19 (C=O); 161,41 (*d*, ¹*J*(C,F) = 243,9, arom. C); 142,50, 142,45 (arom. C); 136,63 (*d*, ⁴*J*(C,F) = 3,0, arom. C); 134,78 (arom. C); 134,73 (arom. CH); 129,83 (*d*, ³*J*(C,F) = 7,8, arom. CH); 124,36, 119,99 (arom. CH); 115,15 (*d*, ²*J*(C,F) = 21,0, arom. CH); 37,75, 36,69 (CH₂). MS: 424 (24,7, M⁺), 315 (100), 206 (71,3), 109 (50,9). HR-MS: 424,1660 (C₂₉H₂₂F₂O⁺; ber. 424,1639). Anal. ber. für C₂₉H₂₂F₂O (424,49): C 82,06, H 5,22; gef.: C 81,78, H 4,86.

12. 2,7-Bis[2-(4-methoxyphenyl)ethyl]-9H-fluoren-9-on (**6c**). Nach *Exper. 10*, mit 1,76 g (4 mmol) **5c**, ca. 150 mg 10% Pd/C und ca. 200 ml THF (1 h): 1,79 g (100%) **6c**. Schmp. 148–149°. UV (CH₂Cl₂): 225 (4,36), 260 (4,83), 268 (5,02), 299 (3,91), 352 (3,54), 420 (2,68). IR (KBr): 3032–2832, 1711 (C=O), 1609, 1511, 1245, 1035, 837, 531. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,47 (br. *s*, 2 arom. H); 7,33 (*d*, *J* = 7,68, 2 arom. H); 7,18 (br. *d*, *J* = 7,68, 2 arom. H); 7,07 (*d*, *J* = 8,49, 4 arom. H); 6,81 (*d*, *J* = 8,49, 4 arom. H); 3,78 (*s*, 2 MeO); 2,89 (br. *s*, 4 CH₂). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 194,31 (C=O); 157,97, 142,81, 142,43 (arom. C); 134,74 (arom. CH); 134,68, 133,17 (arom. C); 129,36, 124,36, 119,90, 113,84 (arom. CH); 55,23 (MeO); 37,91, 36,64 (CH₂). MS: 448 (7,0, M⁺), 206 (6,6), 121 (100). HR-MS: 448,2038 (C₃₁H₂₈O₃⁺; ber. 448,2039). Anal. ber. für C₃₁H₂₈O₃ (448,6): C 83,00, H 6,29; gef.: C 82,99, H 6,23.

13. 2,7-Bis[2-[4-(2-phenylethyl)phenyl]ethyl]-9H-fluoren-9-on (**6d**). Nach *Exper. 10*, mit 2 g (3,4 mmol) **5d**, ca. 150 mg 10% Pd/C und ca. 200 ml THF (45 min): 2,03 g (100%) **6d**. Schmp. 179°. UV (CH₂Cl₂): 260 (4,77), 268 (4,91), 299 (3,72), 416 (2,53). IR (KBr): 3083–2856, 1716 (C=O), 1607, 1513, 1471, 1437, 831, 696. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,48 (*d*, *J* = 1,1, 2 arom. H); 7,35 (*d*, *J* = 7,59, 2 arom. H); 7,31–7,16 (*m*, 12 arom. H); 7,12–7,06 (*m*, 8 arom. H); 2,90 (*m*, 8 CH₂). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 194,18 (C=O); 142,91, 142,51, 141,89, 139,57, 138,66, 134,82 (arom. C); 134,69, 128,50, 128,47, 128,43, 128,30, 125,88, 124,41, 119,90 (arom. CH); 37,90, 37,71, 37,46, 37,14 (CH₂). MS: 596 (23,9, M⁺), 401 (28,3), 206 (30,7), 195 (26,1), 91 (100). HR-MS: 596,3081 (C₄₅H₄₀O⁺; ber. 596,3079). Anal. ber. für C₄₅H₄₀O (596,8): C 90,56, H 6,76; gef.: C 90,53, H 6,61.

14. 2,7-Bis[2-[4-(tert-butyl)phenyl]ethyl]-9H-fluoren-9-on (**8**). Nach *Exper. 2* (jedoch ohne CuI), mit 6,8 g (20 mmol) **3**, 11 ml (60 mmol) 1-(tert-Butyl)-4-ethenylbenzol (**7**), Katalysator, 120 ml getrocknetem Et₃N und 40 ml getrocknetem DMF (15 h). Digerieren des Rückstandes mit Et₂O ergab 7,5 g rotes Pulver. Umkristallisieren aus CHCl₃: 6,84 g (75%) **8**. Schmp. 294°. UV (CH₂Cl₂): 233 (4,33), 316 (4,70), 368 (4,79), 474 (3,64). IR (KBr): 3026–2865, 1713 (C=O), 1594, 1513, 1466, 960, 959, 832, 563. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,85 (*d*, *J* = 1,45, 2 arom. H); 7,56 (*dd*, *J* = 1,45, 7,73, 2 arom. H); 7,47–7,39 (*m*, 10 arom. H); 7,17 (*d*, *J* = 16,28, 2 H); 7,06 (*d*, *J* = 16,28, 2 H); 1,34 (*s*, 6 Me). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 193,82 (C=O); 151,33, 143,05, 138,75, 135,18, 134,13 (arom. C); 133,06, 129,68 (CH); 126,68, 126,45, 125,73, 121,56, 120,53 (arom. CH); 34,69 (C); 31,28 (Me). MS: 496 (25,8, M⁺), 57 (100, 'Bu⁺). Anal. ber. für C₃₇H₃₆O (496,7): C 89,47, H 7,30; gef.: C 89,56, H 7,21.

15. 2,7-Bis[2-[4-(tert-butyl)phenyl]ethyl]-9H-fluoren-9-on (**9**). Nach *Exper. 10*, mit 5,2 g (10,5 mmol) **8**, 400 mg 10% Pd/C und 400 ml THF (2 h). Das Rohprodukt wurde aus EtOH umkristallisiert: 4,8 g (92%) **9**. Schmp. 180°. UV (CH₂Cl₂): 260 (4,59), 268 (4,73), 300 (3,72), 310 (3,62), 349 (3,37), 426 (2,52). IR (KBr):

3024–2861, 1711 (C=O), 1608, 1515, 1470, 1363, 1268, 1109, 831, 786. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,49 (s, 2 arom. H); 7,35 (*d*, *J* = 7,34, 2 arom. H); 7,31 (*d*, *J* = 8,22, 4 arom. H); 7,24 (*d*, *J* = 7,34, 2 arom. H); 7,12 (*d*, *J* = 8,22, 4 arom. H); 2,90 (br. s, 4 CH₂); 1,31 (s, 6 Me). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 194,26 (C=O); 148,88, 142,92, 142,40, 138,05, 134,66 (arom. C); 134,61, 128,02, 125,26, 124,31, 119,91 (arom. CH); 37,61, 36,97 (CH₂); 34,33 (C); 31,35 (Me). MS: 500 (24,5, M⁺), 353 (48,7), 206 (25,8), 147 (100). HR-MS: 500,3063 (C₃₇H₄₀O⁺; ber. 500,3079). Anal. ber. für C₃₇H₄₀O (500,7): C 88,76, H 8,05; gef.: C 88,67, H 8,09.

16. *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 11a–e*. Die Suspension von **10** wurde unter Rühren und unter Ar in eine 9H-Fluoren-9-on-Lsg. getropft. Es wurde eine bestimmte Zeit gerührt, dann mit ges. NH₄Cl-Lsg. hydrolysiert. Die org. Phase wurde mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft.

17. 9,9'-(1,4-Phenylen)bis[2,7-bis(2-phenylethyl)-9H-fluoren-9-ol] (**11a**). Nach *Exper. 16* wurden 5 mmol **10** in eine Lsg. von 3,88 g (10 mmol) **6a** in 80 ml getrocknetem Et₂O getropft, ca. 3 h gerührt und dann aufgearbeitet. Der Rückstand wurde in 50 ml Et₂O/Petrolether 1:1 suspendiert und abgesaugt: 3,63 g (4,25 mmol, 85%) **11a**. Schmp. 245–248°. IR (KBr): 3538 und 3522 (OH), 3083–2857, 1602, 1496, 1469, 1453, 1031, 814, 750, 698. ¹H-NMR (400 MHz, (D₆)DMSO): 7,62 (*d*, *J* = 7,67, 4 arom. H); 7,18–7,06 (*m*, 32 arom. H); 6,08 (*s*, 2 OH); 2,87–2,73 (*m*, 8 CH₂). ¹³C-NMR (100 MHz, (D₆)DMSO): 151,41, 143,60, 141,29, 140,95, 136,99 (arom. C); 128,50, 128,32, 128,05, 125,65, 124,87, 124,60, 119,49 (arom. CH); 82,37 (COH); 37,18, 36,97 (CH₂). MS: 855 (2,9, M⁺), 105 (98,0), 91 (100). Anal. ber. für C₆₄H₅₄O₂ (855,14): C 89,89, H 6,36; gef.: C 89,65, H 6,20.

18. 9,9'-(1,4-Phenylen)bis[2,7-bis[2-(4-fluorophenyl)ethyl]-9H-fluoren-9-ol] (**11b**). Nach *Exper. 16* wurden 2,36 mmol **10** unter Rühren in eine Suspension von 2,0 g (4,72 mmol) **6b** in 300 ml getrocknetem Et₂O getropft, ca. 4 h bei RT. gerührt und dann aufgearbeitet. Der leicht gelbliche Rückstand wurde in ca. 50 ml Et₂O/CH₂Cl₂ suspendiert und abgesaugt: 1,42 g (65%) **11b**. Schmp. 252–254°. IR (KBr): 3568 (OH), 3035–2859, 1600, 1506, 1470, 1217, 828. ¹H-NMR (400 MHz, (D₆)DMSO): 7,61 (*d*, ³*J*(H,H) = 7,64, 4 arom. H); 7,18–7,06 (*m*, 20 arom. H); 6,97 (*t*, ³*J*(H,H) = ³*J*(H,F) = 8,85, 8 arom. H); 6,14 (*s*, 2 OH); 2,85 (*m*, 8 CH₂). ¹³C-NMR (50 MHz, (D₆)DMSO): 160,37 (*d*, ¹*J*(C,F) = 241,2, arom. C); 151,32, 143,52, 140,59 (arom. C); 137,21 (*d*, ⁴*J*(C,F) = 3,0, arom. C); 136,88 (arom. C); 129,82 (*d*, ³*J*(C,F) = 7,9, arom. CH); 128,34, 124,65, 124,36, 119,26 (arom. CH); 114,46 (*d*, ²*J*(C,F) = 21,0, arom. CH); 82,24 (COH); 36,98, 35,80 (CH₂). Anal. ber. für C₆₄H₅₀F₄O₂ · 1,5 Dioxan (1050,45): C 79,37, H 5,90; gef.: C 79,23, H 5,44.

19. 9,9'-(1,4-Phenylen)bis[2,7-bis[2-(4-methoxyphenyl)ethyl]-9H-fluoren-9-ol] (**11c**). Nach *Exper. 16* wurden 1,5 mmol **10** in eine Lsg. von 1,32 g (3 mmol) **6c** in 90 ml getrocknetem Et₂O getropft, ca. 2 h gerührt und aufgearbeitet. Der Rückstand wurde in 50 ml Et₂O/Petrolether 1:1 suspendiert und dann abgesaugt: 1,36 g (93%) **11c**. Schmp. 208–210°. IR (KBr): 3508 und 3426 (OH), 3029–2833, 1610, 1511, 1468, 1244, 1177, 1033, 825. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,49 (*d*, *J* = 8,14, 4 arom. H); 7,27 (*s*, 4 arom. H); 7,12 (*d*, *J* = 8,14, 4 arom. H); 7,10 (*s*, 4 arom. H); 6,98 (*d*, *J* = 8,60, 8 arom. H); 6,74 (*d*, *J* = 8,60, 8 arom. H); 3,73 (*s*, 4 MeO); 2,88–2,73 (*m*, 8 CH₂); 2,56 (*s*, 2 OH). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 157,94, 150,59, 142,49, 142,01, 137,57, 133,72 (arom. C); 129,37, 129,31, 125,47, 124,93, 119,63, 113,67 (arom. CH); 83,53 (COH); 55,29 (Me); 38,19, 36,89 (CH₂). Anal. ber. für C₆₈H₆₂O₆ (975,25): C 83,75, H 6,41; gef.: C 83,61, H 6,13.

20. 9,9'-(1,4-Phenylen)bis[2,7-bis[2-[4-(2-phenylethyl)phenyl]ethyl]-9H-fluoren-9-ol] (**11d**). Nach *Exper. 16* wurden 1,26 mmol **10** in eine Lsg. von 1,5 g (2,52 mmol) **6d** in 100 ml THF bei –60° langsam getropft, 3 h bei RT. gerührt und dann aufgearbeitet. Der Rückstand wurde in 30 ml THF/CH₂Cl₂ 1:1 suspendiert und dann abgesaugt: 1,0 g (63%) **11d**. Schmp. 230°. IR (KBr): 3540 und 3377 (OH), 3083–2856, 1513, 1469, 1453, 1030, 824, 699, 530. ¹H-NMR (400 MHz, (D₆)DMSO): 7,72 (*d*, *J* = 7,69, 4 arom. H); 7,40–7,24 (*m*, 32 arom. H); 7,16 (*s*, 16 arom. H); 6,31 (*s*, 2 OH); 2,79 (*m*, 16 CH₂). Anal. ber. für C₉₆H₈₆O₂ (1271,75): C 90,67, H 6,82; gef.: C 90,68, H 6,57.

21. 9,9'-(1,4-Phenylen)bis[2,7-bis[2-[4-(tert-butyl)phenyl]ethyl]-9H-fluoren-9-ol] (**11e**). Nach *Exper. 16* wurden 4 mmol **10** in eine Lsg. von 4,0 g (8 mmol) **9** in 60 ml getrocknetem Et₂O getropft, ca. 3 h gerührt und aufgearbeitet: 4,10 g (95%) **11e**. Schmp. 216°. IR (KBr): 3545 (OH), 3024–2863, 1515, 1469, 1362, 1269, 1109, 1018, 821, 652, 564, 556. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,51 (*d*, *J* = 7,73, 4 arom. H); 7,31 (*s*, 4 arom. H); 7,26 (*d*, *J* = 8,03, 4 arom. H); 7,16 (*d*, *J* = 7,73, 8 arom. H); 7,14 (*s*, 4 arom. H); 7,07 (*d*, *J* = 8,03, 8 arom. H); 2,84 (*m*, 8 CH₂); 2,35 (*s*, 2 OH); 1,29 (*s*, 12 Me). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 150,66, 148,79, 142,45, 142,23, 138,59, 137,60 (arom. C); 129,27, 128,13, 125,52, 125,19, 124,87, 119,87 (arom. CH); 83,58 (COH); 37,98, 37,31 (CH₂); 34,37 (C); 31,44 (Me). Anal. ber. für C₈₀H₈₆O₂ (1079,58): C 89,01, H 8,03; gef.: C 88,77, H 8,10.

22. *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Dibromide 12a–e aus den Diolen 11a–e*. Das Diol wurde bei 60° in wenig AcOH gelöst und mit 5,7M HBr/AcOH (ca. 2 equiv. HBr pro OH-Gruppe) versetzt. Es wurde eine bestimmte Zeit bei 60° gerührt. Nach Abkühlen auf RT. wurde der Niederschlag abgesaugt, mit wenig AcOH gewaschen und getrocknet.

- Supramolecular Chemistry', Vols. 1–6, Ed. J. F. Stoddart, RSC, Cambridge, 1989, 1991, 1994–1996; P. Ball, 'Designing the Molecular World', Princeton University Press, 1994; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, 'Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives', VCH, Weinheim, 1996.
- [3] Reviews, s. M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 934; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 884; M. M. Conn, J. J. Rebek, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647; M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393; D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1154.
- [4] M. S. Vollmer, T. D. Clark, C. Steinem, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1703; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1598.
- [5] P. R. Ashton, P. T. Glink, M.-V. Martinez-Diaz, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2058; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1930; P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193.
- [6] M. Scherer, D. L. Caulder, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1690; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1588; P. J. Stang, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 19; C. Piguët, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005; B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1669; P. J. Stang, D. H. Cao, K. Chen, G. M. Gray, D. C. Muddiman, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5163.
- [7] a) J. Ipaktschi, R. Hosseinzadeh, P. Schlaf, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1765; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1658; b) J. Ipaktschi, R. Hosseinzadeh, P. Schlaf, E. Dreiseidler, R. Goddard, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1821.
- [8] R. G. Khoury, L. Jaquinod, D. J. Nurco, R. K. Pandey, M. O. Senge, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2657; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2496.
- [9] G. A. Olah, L. D. Field, M. I. Watkins, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1761; S. Kajigaeshi, S. Fujisaki, I. Aizu, H. Hara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 3569; D. A. Dougherty, F. M. Llort, K. Mislow, J. F. Blount, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1301; W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1916.
- [10] Rahman Hosseinzadeh, Dissertation, Universität Giessen, 1999.
- [11] a) Fujitsu Limited 1997–1998; b) Victor Lobanov, Microsoft Windows, University of Florida, 1996; c) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [12] K. Rakus, S.-P. Verevkin, J. Schätzer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1095; E. M. Arnett, S. Venimadhavan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6967.
- [13] S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4084.
- [14] Y. Sprinzak, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5449.
- [15] R. F. Heck, 'Palladium Reagents in Organic Synthesis', Academic Press, London, 1985, S. 18.
- [16] G. T. Crisp, L. B. Flynn, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6614.
- [17] Y. Hatanaka, S. Fukushima, T. Hiyama, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2113.
- [18] E. Negishi, A. O. King, J. M. Tour, *Org. Synth.* **1986**, *64*, 44.
- [19] A. D. Allen, C. D. Cook, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 1084.
- [20] S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 1827.
- [21] V. V. Korschak, E. S. Krongauz, A. M. Berlin, N. M. Kofman, A. N. Novikov, A. N. Moskalchuk, *Vysokomol. Soedin. Ser. B* **1974**, *16*, 509; *Chem. Abstr.* **1974**, *82*, 17169c.

Eingegangen am 6. März 2000